

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA**

LUIZ ANDRADE DE BRITO CRUZ

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROMAGNÉTICO NA BANDA
X DE COMPÓSITO DE CARBONO VÍTREO
RETICULADO/NANODIAMANTE EM RESINA EPÓXI**

São José dos Campos

2019

LUIZ ANDRADE DE BRITO CRUZ

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROMAGNÉTICO NA BANDA X
DE COMPÓSITO DE CARBONO VÍTREO
RETICULADO/NANODIAMANTE EM RESINA EPÓXI

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Federal de São
Paulo como requisito parcial para obtenção
do grau de Bacharel em Engenharia de
Materiais.

Orientador: Profa. Dra. Mirabel Cerqueira
Rezende

Coorientador: Profa. Dra. Larissa Stieven
Montagna

São José dos Campos

2019

LUIZ ANDRADE DE BRITO CRUZ

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROMAGNÉTICO NA BANDA X DE
COMPÓSITO DE CARBONO VÍTREO RETICULADO/NANODIAMANTE EM RESINA
EPÓXI

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal de São Paulo como requisito
parcial para obtenção do grau de Bacharel em
Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Mirabel Cerqueira Rezende

Universidade Federal de São Paulo

Orientador

Profa. Dra. Larissa Stieven Montagna

Universidade Federal de São Paulo

Coorientador

Prof. Dr. Fabio Roberto Passador

Universidade Federal de São Paulo

Na qualidade de titular dos direitos autorais, em consonância com a Lei de direitos autorais nº 9610/98, autorizo a publicação livre e gratuita deste trabalho no Repositório Institucional da UNIFESP ou em outro meio eletrônico da instituição, sem qualquer ressarcimento dos direitos autorais para leitura, impressão e/ou download em meio eletrônico para fins de divulgação intelectual, desde que citada a fonte.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da UNIFESP São José dos Campos com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Brito, Luiz

Estudo do comportamento eletromagnético na banda x de compósito de carbono vítreo reticulado/nanodiamante em resina epóxi/ Luiz Brito - 2019
f.43

Trabalho de conclusão de curso de graduação em engenharia de materiais – Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciência e Tecnologia, 2019.

Orientador: Mirabel Cerqueira Rezende

1. Carbono vítreo reticulado. 2. Resina Epóxi. 3. Material compósito. 4. Material absorvedor de radiação eletromagnética.
I.Rezende, Mirabel. II. Trabalho de conclusão de curso de graduação em engenharia de materiais – Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciência e Tecnologia. III. Estudo do comportamento eletromagnético na banda x de compósito de carbono vítreo reticulado/nanodiamante em resina epóxi/ Luiz Brito.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de São Paulo, e seu corpo docente, que me ensinaram tanto nos últimos anos.

Em especial às professoras Mirabel e Larissa que me deram todo apoio necessário na elaboração deste trabalho.

Ao Fabiano da Silva Dias e ao Julian Chambi por me ajudarem com as micrografias.

Ao INPE pela doação das amostras de CVR/ND.

Aos meus pais Carlos e Cibele e à minha namorada Carolina pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

Aos meus amigos e colegas que de alguma forma participaram desse período tão bom e de tantos aprendizados e amadurecimento.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo analisar o comportamento de um material compósito à base de carbono vítreo reticulado (CVR) revestido com nanodiamante (ND), impregnado com matriz de resina epóxi, como material absorvedor de radiação eletromagnética (MARE). Para isto, inicialmente, foram realizadas análises morfológicas, elétricas e estruturais do CVR/ND, por meio de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas de resistividade elétrica e de difração de raios X (DRX), respectivamente. Somado a isto, foram também conduzidas medidas eletromagnéticas na banda X (8,2 a 12,4 GHz) do compósito CVR/ND/resina epóxi. O compósito CVR/ND/resina epóxi foi processado pelo uso do CVR/ND como fornecido. As análises MEV confirmaram a presença de uma espuma de carbono rica em poros de transporte, formada por hastes conectadas, as quais foram adequadamente recobertas pela resina epóxi. As análises de DRX identificaram contribuições típicas de material carbonoso e de ND na espuma analisada. E as medidas de condutividade elétrica resultaram em valores de $8,15 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$. A caracterização eletromagnética do compósito CVR/ND/resina epóxi mostra que este material é praticamente transparente à radiação eletromagnética na banda X, com uma reduzida atenuação da radiação (~23%). Tal comportamento é atribuído, principalmente, à elevada porosidade de transporte do CVR (~98%), o que acarretou no predomínio do comportamento eletromagnético da matriz de resina epóxi e, possivelmente, à reduzida condutividade elétrica do CVR/ND.

Palavras-chave: Carbono vítreo reticulado. Nanodiamante. Resina epóxi. Material absorvedor de radiação eletromagnética.

ABSTRACT

The aim of the present work was to analyze the behavior of a composite material based on reticulated vitreous carbon (RVC) coated with nanodiamond (ND), impregnated with an epoxy resin matrix, as radar absorbing material (RAM). For this, morphological, electrical, and structural characterization of the RVC/ND by scanning electron microscopy (SEM), electrical conductivity, and X-ray diffraction (XRD) analyses were performed, respectively. Besides, electromagnetic measurements of the RVC/ND/epoxy resin composite were carried out in the X-band (8.2 to 12.4 GHz). The RVC/ND/epoxy resin composite was processed using RVC/ND as supplied. SEM analyses confirmed the presence of transport pore-rich carbon foam formed by connected rods, which were adequately coated by epoxy resin. XRD analyses identified typical contributions of both carbon material (RVC) and ND in the analyzed foam, whose electrical conductivity measurements resulted in values of $8.15 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$. The electromagnetic characterization of the RVC/ND/epoxy resin composite shows that this material is practically transparent with respect to X-band electromagnetic radiation, with reduced radiation attenuation ($\sim 23\%$). Such behavior is mainly attributed to the high transport porosity of RVC ($\sim 98\%$), which led to the predominance of the electromagnetic behavior of the epoxy resin matrix and, possibly, to the reduced electrical conductivity of the RVC/ND.

Keywords: *Reticulated vitreous carbon. Nanodiamond. Epoxy resin. Radar absorbing materials.*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Esquema de interação da onda eletromagnética com material absorvedor de radiação eletromagnética.....	15
Figura 2- Ilustração de estrutura turbostrática do carbono vítreo.....	17
Figura 3 - Carbono vítreo reticulado.	19
Figura 4 - Esquema de deposição de nanodiamante a partir da técnica de deposição química em fase vapor.....	21
Figura 5- Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) de amostras CVR/ND com diferentes magnificações.	22
Figura 6- Amostras de CVR/ND recortadas no formato das cavidades do molde de silicone.	24
Figura 7– Molde de silicone usado na preparação dos compósitos.....	25
Figura 8 - Vistas frontal (A) e superior (B) do sistema de aquecimento e agitação utilizado na preparação da resina epóxi.	25
Figura 9 - Sistema de almofariz e pistilo para a moagem do CVR/ND (a) e CVR moído (b).	26
Figura 10 - Sistema de medição utilizado na caracterização eletromagnética: (a) analisador vetorial de redes; (b) guia de ondas e adaptadores; (c) porta-amostra retangular.	29
Figura 11- Esquema dos parâmetros S11 e S21.	29
Figura 12 - Esquema do parâmetro de refletividade.....	29
Figura 13 - Microscopia óptica do CVR/ND.....	30
Figura 14 - MEV da resina epóxi (A,B), CVR/ND (C,D) e do compósito CVR/ND/resina epóxi (E, F).....	31
Figura 15 - DRX do CVR/ND.....	32
Figura 16 - Curvas de S11 em função da frequência para as amostras de compósitos (A, B, C), CVR/ND (D) e resina epóxi (E) – Lado 1 (A) e Lado B (B) do corpo de prova.	35
Figura 17- Curvas de S21 em função da frequência para as amostras de compósitos (A, B, C), CVR/ND (D) e resina epóxi (E) – Lado 1 (A) e Lado B (B) do corpo de prova.	37
Figura 18 - Curvas de refletividade em função da frequência para as amostras de compósitos (A, B, C), CVR/ND (D) e resina epóxi (E) – Lado 1 (A) e Lado B (B) do corpo de prova.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Identificação das amostras processadas.....	24
Tabela 2: Identificação das amostras processadas.....	27
Tabela 3: Resultados de condutividade das amostras de CVR/ND.....	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MARE	Material absorvedor de radiação eletromagnética
CVR	Carbono vítreo reticulado
ND	Nanodiamante
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
DRX	Difração de raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

E_i	Energia incidente
E_a	Energia absorvida
E_t	Energia transmitida
E_r	Energia refletida
R	Refletividade
Z_m	Impedância do material
Z_o	Impedância do meio
ϵ	Permissividade elétrica
μ	Permeabilidade magnética
L_a	Tamanho do plano grafítico
L_c	Altura do empilhamento grafítico, também denominado de L_{002}
λ	Comprimento de onda
\AA	Angstroms
V	Volts
Hz	Hertz
Ω	Ohm
S_{21}	Parâmetro de espalhamento S_{21} - Transmitância
S_{11}	Parâmetro de espalhamento S_{11} - Reflexão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS	14
3. REVISÃO DA LITERATURA	14
3.1. MATERIAIS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA.....	14
3.2. CARBONO VÍTREO.....	16
3.2.1. CARBONO VÍTREO RETICULADO	18
3.3. NANODIAMANTE.....	20
3.3.1. DEPOSIÇÃO DE NANODIAMANTE NO CVR.....	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4.1. MATERIAIS.....	23
4.2. PROCESSAMENTO.....	23
4.3. CARACTERIZAÇÃO.....	26
4.3.1. DRX	26
4.3.2. MICROSCOPIA ÓPTICA	27
4.3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	27
4.3.4. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	27
4.3.5. CARACTERIZAÇÃO ELETROMAGNÉTICA	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 MICROSCOPIA ÓPTICA.....	30
5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	30
5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	32
5.4 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	33
5.5 MEDIDAS ELETROMAGNÉTICAS.....	33
5.5.1 PARÂMETRO S_{11}.....	34
5.5.2 PARÂMETRO S_{21}.....	35
5.5.3 MEDIDAS DE REFLETIVIDADE	37
6. CONCLUSÃO.....	39
REFERÊNCIAS	41

1. INTRODUÇÃO

Diante da possibilidade de detectar aeronaves por meio de radares, que emitem e detectam ondas eletromagnéticas, sobreveio o interesse em dificultar, ou até mesmo impedir, a detecção desse tipo de alvo, entre outras plataformas de interesse militar. Esse impedimento, ou seja, tornar as plataformas mais furtivas, pode ser obtido por meio de geometrias complexas dos alvos, que desviam a radiação eletromagnética em direções diferentes das do receptor do radar, ou ainda a partir do uso de materiais que atenuem as ondas incidentes na superfície das plataformas sob ameaça.

Desta forma, surge o interesse em materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE). Atualmente, o estudo dessa classe de materiais aplica-se, notadamente, na área militar, estando também inseridos de maneira crescente na sociedade civil, com aplicações nas engenharias de eletroeletrônicos, de telecomunicações e de artefatos médicos (DIAS, 2000; SAVILLE 2005).

Os MARE são usualmente constituídos por centros absorvedores de radiação eletromagnética inseridos em uma matriz polimérica, adequada à aplicação final do absorvedor processado. Os centros absorvedores, por sua vez, possuem características físico-químicas que favorecem a sua interação com a energia da onda eletromagnética e, conseqüentemente, a sua atenuação. Esses podem ser constituídos por partículas ou estruturas de carbono como, por exemplo, nanotubos de carbono e negro de fumo (GARCIA, 2018; PINTO, REZENDE, 2017^a; PINTO, REZENDE, 2017^b), polímeros condutores, como a poli(o-metoxianilina) (POMA) e a polianilina (PAni) (LIMA, 1999; CAMPOS, FAEZ, REZENDE, 2014; PINTO et al., 2017^b; PINTO, REZENDE, 2017^c), materiais inorgânicos, como a ferrocarbonila (LIMA, 1999), ferritas (por exemplo: a hexaferrita de bário dopada com cobalto e titânio (Co-TiBaHF)) (LIMA, 1999; PINTO et al., 2017^d), entre outros (SILVEIRA, 2015).

Importante ainda destacar que inserido no estudo dessa classe de materiais, especialmente na área militar, observa-se um crescente interesse nos denominados materiais compósitos multifuncionais, que combinam a propriedade de atenuação da radiação eletromagnética com a característica de resistência estrutural (SILVEIRA, 2015), a fim de evitar a detecção de aeronaves sem prejudicar a sua aerodinâmica.

Diante dos constantes desafios presentes na área de MARE, este trabalho de conclusão de curso foi motivado de ser realizado, visando contribuir com um estudo que envolve a utilização do carbono vítreo reticulado (CVR) recoberto com nanodiamante (ND), como um

possível centro absorvedor de radiação eletromagnética. Compósitos de CVR/ND em resina epóxi foram preparados e caracterizados quanto às suas características morfológicas, estruturais, elétricas e eletromagnéticas, a fim de verificar a capacidade de atenuação da radiação na banda X (8,2 a 12,4 GHz).

2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

Visto que, o CVR possui uma boa combinação de propriedades, destacando-se a elétrica (resistividade de 60 a 134 $\mu\Omega.m$) e baixa massa específica (1,50 – 1,60 $g.cm^{-3}$) (FERRARI, REZENDE, 1998), propriedades essas de interesse do setor aeroespacial, busca-se com este estudo contribuir com a área de processamento de MARE por meio da avaliação das propriedades eletromagnéticas do CVR revestido com nanodiamante (ND), visando a sua possível aplicação na área de processamento de absorvedores de micro-ondas para aeronaves e sistemas espaciais.

Assim, o objetivo deste trabalho de conclusão de curso foi avaliar a atenuação da radiação eletromagnética na banda X do compósito de carbono vítreo reticulado revestido com nanodiamante impregnado com matriz de resina epóxi, correlacionando a atenuação da radiação incidente na banda X com as características morfológicas, estruturais, elétrica e eletromagnética do compósito CVR/nanodiamante/resina epóxi.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. MATERIAIS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

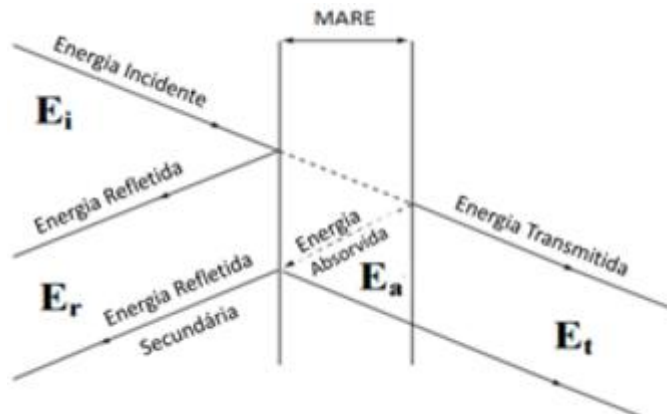
Os materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) são caracterizados por atenuarem, total ou parcialmente, a energia eletromagnética incidente na superfície de um alvo. Isso ocorre devido à interação da onda incidente com a estrutura molecular do material, aos níveis dielétrico e/ou magnético, com a conversão da energia incidente em calor. A fração da energia atenuada é denominada de energia absorvida (E_a) (SILVA, 2000). O restante da energia incidente (E_i) é transmitido (E_t) ou refletido (E_r) pelo material, como ilustra a Figura 1, sendo o somatório de E_a , E_t e E_r aproximadamente igual à energia incidente, conforme mostra a Equação 1.

A atenuação da onda eletromagnética depende das características dielétricas e magnéticas do material (SILVA, 2000), podendo essas serem combinadas no desenvolvimento de absorvedores híbridos (SMITH, 1992; SILVA, 2000).

Os mecanismos pelos quais a atenuação da onda ocorre em absorvedores dielétricos, magnéticos ou híbridos são distintos, porém o resultado é o mesmo: a energia eletromagnética é convertida em calor (SAVILLE, 2005).

Para minimizar a refletividade de um material faz-se importante entender as equações físicas que compõem esse fenômeno. De maneira simplificada, a refletividade (R) é dada pela Equação 2, na qual R é a energia refletida e Z_M é a impedância do material e Z_o a impedância do meio. Uma maneira de minimizar a reflexão é igualando a impedância do material aplicado ao substrato com a impedância do meio onde a onda se propaga, condição essa que resulta em reflexão zero (SAVILLE, 2005).

Figura 1- Esquema de interação da onda eletromagnética com material absorvedor de radiação eletromagnética.



Fonte: SILVA, 2000.

$$\mathbf{E_i} = \mathbf{E_r} + \mathbf{E_t} + \mathbf{E_a} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$R = \frac{Z_M - Z_o}{Z_M + Z_o} \quad (\text{Eq. 2})$$

Essa relação entre as impedâncias, por sua vez, depende dos parâmetros permissividade elétrica (ϵ) e da permeabilidade magnética (μ), como mostra a Equação 3. Tendo em vista essa equação, uma maneira para aproximar as impedâncias do meio e do material é igualando a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética (SAVILLE, 2005).

$$\frac{Z_M}{Z_o} = \sqrt{\frac{\mu_r^*}{\epsilon_r^*}} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde: ϵ_r^* e μ_r^* são, respectivamente, a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética relativas.

Os principais parâmetros que definem a refletividade de um material são, portanto, a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética, representadas pelas Equações 4 e 5. Ambos os parâmetros são formados por um componente real (ϵ' e μ' , respectivamente, relativos ao armazenamento da energia) e um componente imaginário (ϵ'' e μ'' , respectivamente, relativos às perdas de energia) (SAVILLE 2005).

$$\epsilon_r^* = \frac{\epsilon' - i\epsilon''}{\epsilon_o} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\mu_r^* = \frac{\mu' - i\mu''}{\mu_o} \quad (\text{Eq. 5})$$

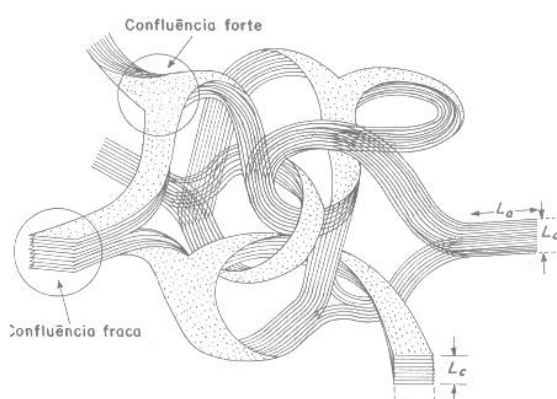
3.2. CARBONO VÍTREO

O carbono vítreo é um material caracterizado por apresentar brilho metálico, condutividades elétrica e térmica, além de rigidez mecânica (SILVA, 2007). Em função da sua resistividade elétrica (35 a 140 $\mu\Omega.m$) é possível que esse material apresente potencial para atuar como centro absorvedor de radiação eletromagnética. Esse material faz parte da classe dos denominados carbonos poliméricos e tem estrutura similar à do grafite em dimensões reduzidas, possuindo estrutura cristalográfica com ordenação em duas direções. A estrutura do

carbono vítreo é composta, portanto, de planos de carbono que se entrelaçam, possuindo ordenação bidirecional e arranjo ao acaso na terceira direção, denominada de estrutura turbostrática (Figura 2) (FERRARI, REZENDE, 1998).

Jenkins e Kawamura, 1973 (JENKINS E KAWAMURA, 1973), propuseram o modelo apresentado na Figura 2, onde se observam confluências de planos grafíticos, denominadas de forte e confluências fracas, relacionada à altura do empilhamento das lamelas grafíticas (L_c ou L_{002}). L_a é o tamanho do plano grafítico.

Figura 2 - Ilustração de estrutura turbostrática do carbono vítreo.



Fonte: FERRARI, REZENDE, 1998.

Um dos primeiros trabalhos relatando a obtenção do carbono vítreo foi publicado em 1962 por Yamado e Sato (*apud* FERRARI, REZENDE, 1998), utilizando uma resina sintética. Alguns anos depois, em 1966, os processos de pirólise envolvendo a obtenção do carbono vítreo foram estudados por Ouchi (*apud* FERRARI, REZENDE, 1998), que relatou que a partir de 300 °C os grupos hidroxila são eliminados, dando lugar a ligações do tipo difenil-éter entre os benzenos de uma resina precursora do tipo fenólica. Em 1967, Reiswig (*apud* FERRARI, REZENDE, 1998), sintetizou carbono vítreo a partir de resinas furfurílicas.

A obtenção desse material se dá por meio de tratamentos térmicos de carbonização (na ausência de oxigênio, em temperaturas ≥ 1000 °C) de matérias-primas de origem polimérica, podendo ou não o material resultante ser grafitado posteriormente (tratamento térmico entre 1700 e 2800 °C) (JENKINS E KAWAMURA, 1973). Nesse processo, espera-se que as matérias-primas de origem polimérica apresentem ao final da carbonização um teor de carbono residual de aproximadamente 50%, em relação ao precursor inicial. O processo de carbonização pode ser feito via fase sólida, líquida ou gasosa, sendo que para a obtenção de carbono vítreo a carbonização via fase sólida é a mais comum (FERRARI, REZENDE, 1998).

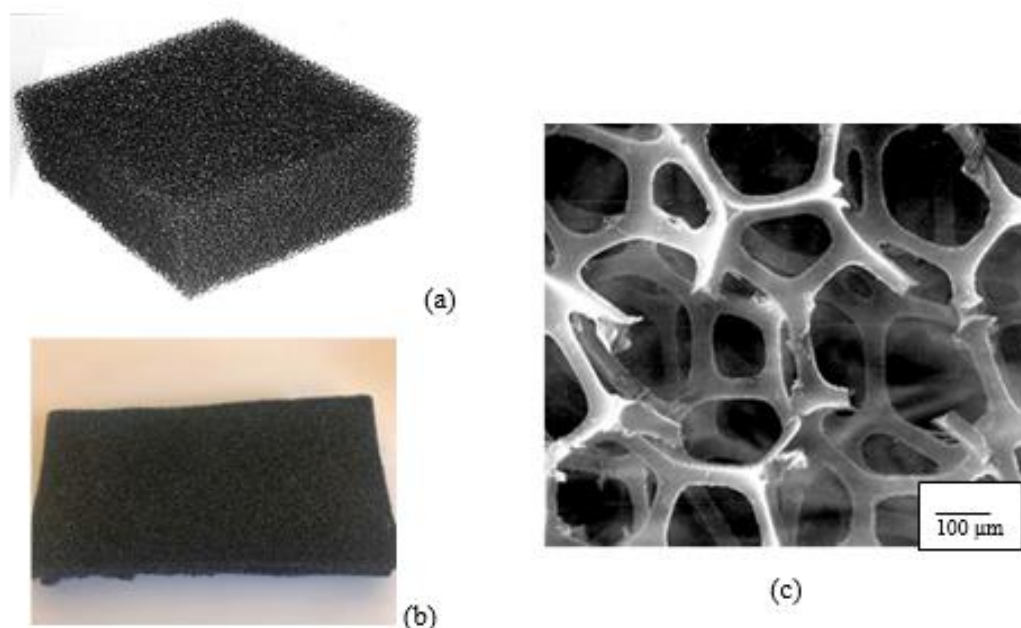
Os precursores mais utilizados na obtenção de carbono vítreo são resinas fenólicas e furfurílicas, devido aos seus teores residuais de carbono se aproximar de 50% (FERRARI, REZENDE, 1998). O processo de obtenção consiste, de maneira geral, nas seguintes etapas: a resina é inicialmente endurecida por meio de sua cura à temperatura ambiente ou em temperaturas mais elevadas, por exemplo, entre 100 e 180 °C via tratamento térmico. Após essa etapa, dá-se início ao tratamento térmico de carbonização. Em temperaturas entre 200 e 700 °C ocorre a perda de água e de outros subprodutos e a formação das ligações cruzadas, dando início à ordenação de planos grafíticos de dimensões reduzidas, comparativamente. Após 700 °C começa ocorrer o empilhamento de vários planos grafíticos formando estruturas lamelares, que resultam na estrutura turbostrática dos carbonos vítreos. Em temperaturas acima de 1400 °C dá-se o início do processo de grafitização, que determina características como a porosidade e as condutividades térmica e elétrica do material, dependendo do patamar de temperatura máximo de processamento (SILVA, 2007; JENKINS E KAWAMURA, 1973). As propriedades do carbono vítreo dependem, portanto, da temperatura final de processamento.

3.2.1. CARBONO VÍTREO RETICULADO

O carbono vítreo reticulado (CVR) pertence à classe do carbono vítreo (CV), porém diferenciando-se do CV, basicamente, pela presença predominante de macroporos de transporte. Essa porosidade pode atingir valores de até 98% em volume. A Figura 3 ilustra uma amostra de CVR com diferentes tamanhos, rica em poros de transporte. Os poros do CVR são em sua grande maioria comunicantes, o que torna a sua área superficial elevada em relação ao seu volume. A sua elevada porosidade (até 98%) explica também a sua baixa massa específica aparente (0,05 g/cm³) (FERRARI, REZENDE, 1998; BOTELHO, SCHERBAKOFF, REZENDE, 2001).

Os CVRs possuem baixa condutividade térmica e boa propriedade de resistência à compressão, com a vantagem de conservarem suas propriedades mecânicas até temperaturas de 2800 °C. A conservação da resistência mecânica do CVR em altas temperaturas, combinada com sua baixa massa específica, viabiliza o uso desse material nas indústrias espacial e aeronáutica. O CVR possui ainda boas propriedades elétricas, que podem ser otimizadas a partir da composição da resina precursora, com potencial aplicação na área eletroquímica (FERRARI, REZENDE, 1998; BOTELHO, SCHERBAKOFF, REZENDE, 2001). Devido à essa combinação de propriedades existe, atualmente, um grande interesse em se produzir CVR.

Figura 3 - Carbono vítreo reticulado.



Fonte: FERRARI, REZENDE, 1998 (a,c); Autor (b).

Existem quatro principais maneiras de se obter CVR. A primeira delas consiste em utilizar agentes que formem espumas de resinas termorrígidas pela formação de poros. A segunda maneira é prensando partículas de carbono vítreo monolítico (moído), utilizando ligantes orgânicos, dessa maneira os poros se formam nos interstícios entre as partículas. Essa segunda rota não é aconselhável para alcançar elevada resistência mecânica. O terceiro procedimento consiste em adicionar à resina termorrígida moléculas que serão volatilizadas durante a carbonização, dando origem aos poros. Alguns exemplos dessas moléculas formadoras de poros são: água, polietilenoglicol e cloreto de sódio. O quarto procedimento faz uso de materiais de sacrifício, como por exemplo, espumas poliméricas ou partículas de polímeros (FERRARI, REZENDE, 1998; SILVA, 2007). Nesse processo, o uso de espumas poliméricas termoplásticas, por exemplo, espumas de poliuretano, ricas em poros de transporte são as mais comumente utilizadas, onde as hastes da espuma são impregnadas pela resina termorrígida, mantendo a porosidade de transporte desobstruída (FERRARI, REZENDE, 1998).

Nesse último método o procedimento de impregnação da espuma polimérica é usualmente realizado pelo uso de resina termorrígida dos tipos fenólica ou furfurílica, seguida de sua cura e posterior tratamento de carbonização. Nesse processo, a espuma polimérica é praticamente toda degradada, devido ao seu reduzido resíduo em carbono, e a resina

termorrígida é convertida em carbono vítreo, copiando a estrutura porosa da espuma polimérica utilizada como material de sacrifício (FERRARI, REZENDE, 1998).

3.3. NANODIAMANTE

O nanodiamante (ND) é um material com propriedades singulares, pois se apresenta como o mais duro da natureza, com baixo coeficiente de atrito e resistência à corrosão. E, como outros semicondutores, o nanodiamante apresenta elevada resistividade elétrica, com valores entre 10^{11} e $10^{13} \Omega.m$ à temperatura ambiente (DINIZ, 2006). Existe, porém, a possibilidade de se fazer dopagem da camada de diamante, devido à existência de sítios que podem fazer ligações com outros átomos. Esses átomos que se ligam à rede cristalina do diamante atuam como doadores ou receptores de elétrons, diminuindo a resistividade do diamante dopado.

Um agente dopante comumente utilizado nesse processo é o boro, que é um receptor de elétrons. A partir da dopagem adequada do nanodiamante, esse material passa apresentar interessantes propriedades eletroquímicas, como condutividade elétrica, estabilidade eletroquímica, baixa corrente de fundo de escala, excelente janela de potencial eletroquímico em meios aquosos, além de resistência à corrosão e estabilidade estrutural (DINIZ, 2006; OISHI, 2018). Diante dessas características este material tem potenciais aplicações no setor espacial na proteção e células solares, dissipadores de calor e dispositivos eletrônicos mais resistentes. Importantes aplicações são também possíveis nas áreas de microeletrônica e da óptica, na indústria mecânica, em ferramentas de corte, nas áreas odontológica e médica em brocas e implantes e na indústria eletroquímica (DINIZ, 2006; OISHI, 2018).

Diante das características apresentadas por esse material, este estudo busca investigar ainda o comportamento do ND depositado sobre o CVR como MARE em um compósito CVR/ND/resina epóxi, considerando que a resistividade elétrica do CVR/ND dopado com boro é relativamente baixa e de, aproximadamente, $1,0 \Omega.cm$ (DINIZ, 2006).

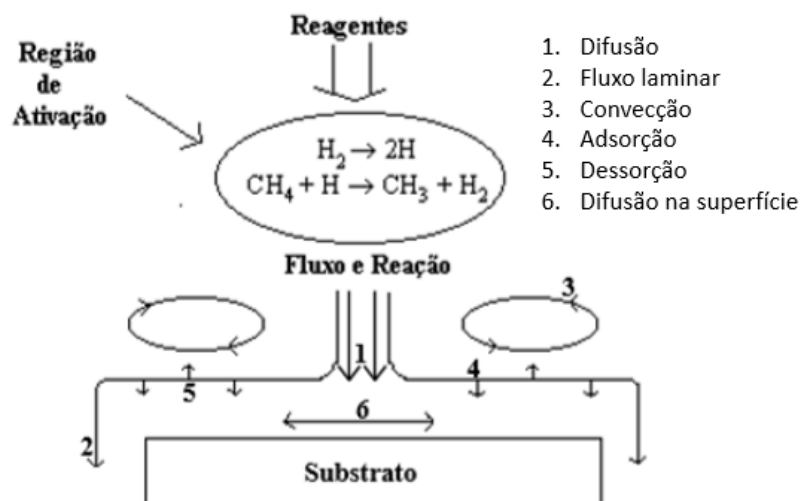
3.3.1. DEPOSIÇÃO DE NANODIAMANTE NO CVR

A deposição de uma camada de nanodiamante sobre o CVR tem como função aumentar a condutividade elétrica e também a rugosidade da sua superfície e, consequentemente, aumentar a área superficial do conjunto CVR/ND. Essa modificação pode trazer contribuições

significativas para aplicações do CVR/ND como eletrodos. Essa deposição de nanodiamante sobre o carbono vítreo reticulado pode ser realizada pelo processo de deposição química em fase vapor (CVD) (DINIZ, 2006). Essa técnica permite a deposição de uma fina camada do diamante em superfícies sólidas. Os gases utilizados nesse processo de deposição são o metano e o hidrogênio, ambos colocados em um reator. A partir de um centro de ativação que é geralmente um filamento quente (DINIZ, 2006), as moléculas se dissociam formando radicais que dão continuidade à reação.

Os gases em questão são direcionados a partir de um fluxo para a superfície sólida na qual se forma o filme de nanodiamante. A energia inicial para a dissociação das moléculas pode ser gerada por filamentos quentes, plasmas ou chamas combustíveis (DINIZ, 2006). Um esquema do processo de deposição de nanodiamante em fase gasosa é exemplificado na Figura 4. Os números de 1 a 6 na Figura 4 indicam os processos de transporte envolvidos: 1) difusão, 2) fluxo laminar, 3) convecção, 4) adsorção, 5) dessorção, 6) difusão na superfície (DINIZ, 2006).

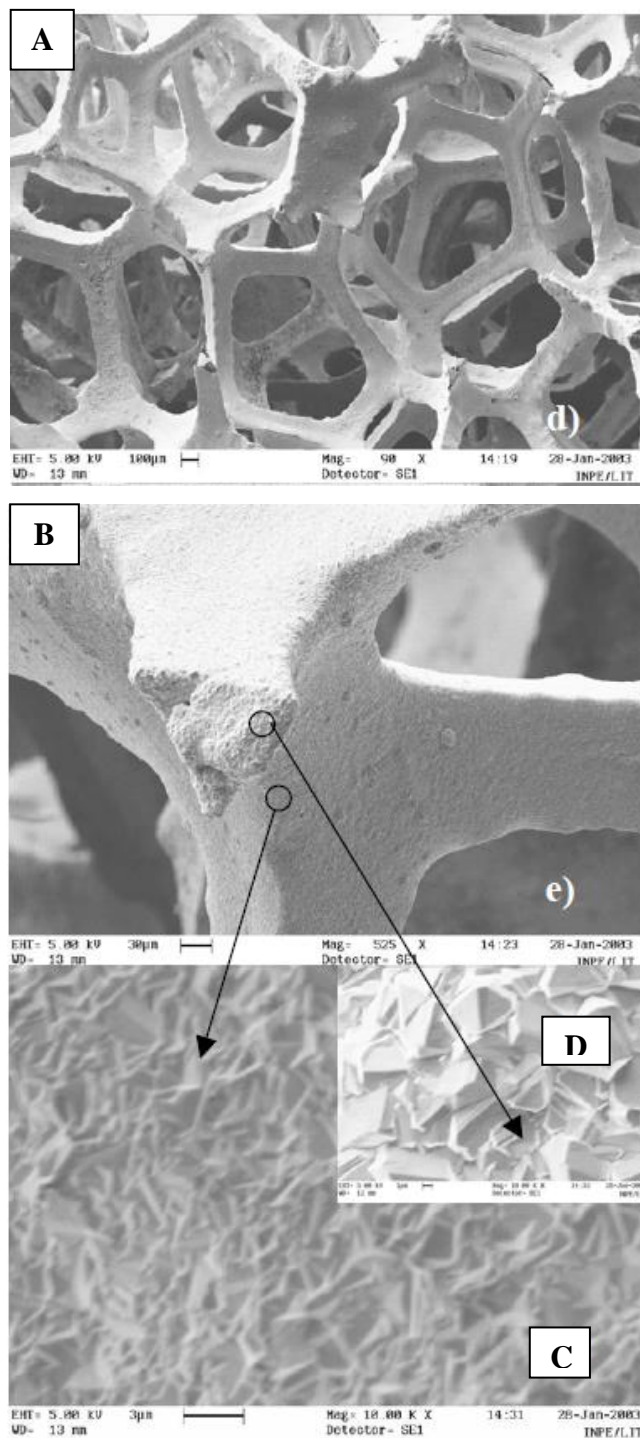
Figura 4 – Esquema de deposição de nanodiamante a partir da técnica de deposição química em fase vapor.



Fonte: (DINIZ, 2006).

O processo de formação da camada de diamante é dividido em nucleação e crescimento. A Figura 5 ilustra o crescimento de ND sobre CVR.

Figura 5- Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) de amostras CVR/ND com diferentes magnificações.



Fonte: DINIZ, 2006.

Controlar a velocidade do processo de nucleação é fundamental para aperfeiçoar propriedades como: tamanho do grão, orientação, transparência, adesão e rugosidade. Mais precisamente, o processo de nucleação envolve uma série de transformações nas ligações entre

os átomos de carbono, transformando ligações sp^1 em ligações sp^3 , por meio do fluxo de hidrogênio e de hidrocarboneto dissociados (DINIZ, 2006).

No carbono vítreo essa formação de núcleos é favorecida, devido à formação de uma camada intermediária de grafite sp^2 entre o substrato e os gases dissociados (OISHI, 2018). Essa camada sp^2 adquire a forma turbostrática do carbono vítreo, o que favorece ainda mais a formação do ND, devido ao aumento da área superficial em contato com os gases dissociados (DINIZ, 2006).

Espera-se, portanto, que a presença dessa camada de nanodiamante aumente a área superficial do CVR, melhorando seu potencial como eletrodo (DINIZ, 2006; OISHI, 2018).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho envolvem:

- Carbono vítreo reticulado recoberto por uma fina camada de nanodiamante dopado com boro, depositada pela técnica de CVD, conforme estudo de Diniz, 2006, gentilmente cedido pelo Laboratório de Sensores do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE);
- Resina epóxi comercial bicomponente, Araldite, atendendo a proporção 100:14 de resina:endurecedor (m/m), fornecida pela empresa Huntsman (Estados Unidos da América).

A resina epóxi foi utilizada por ser um polímero de baixo custo e de fácil mistura com outros materiais, além de ser um material estável. Devido a essas vantagens, a resina epóxi foi utilizada como matriz polimérica na obtenção do compósito estudado.

4.2. PROCESSAMENTO

A Tabela 1 apresenta as amostras de compósitos de carbono vítreo/ND/resina epóxi preparadas e sua respectiva identificação. As amostras do compósito A, B, C foram processadas em triplicata.

Tabela 1 – Identificação das amostras processadas.

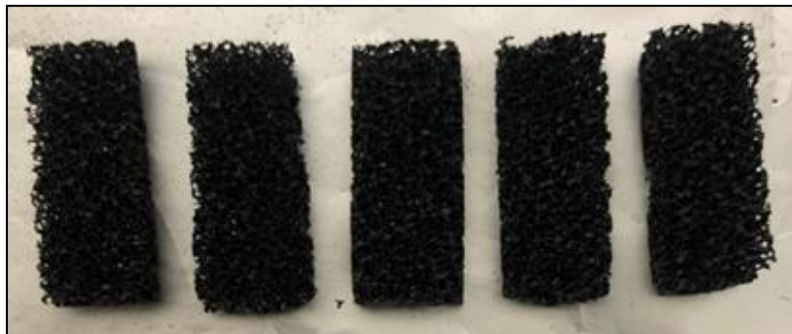
Amostras	Identificação
A	CVR/ND/epóxi
B	CVR/ND/epóxi

C	CVR/ND/epóxi
D	CVR/ND
E	Resina epóxi

Fonte: (Autor).

O processamento do compósito foi realizado a partir da impregnação do CVR/ND pela resina epóxi. Inicialmente, amostras de CVR/ND foram cortadas com o apoio de um estilete nas dimensões aproximadas de 22,8 mm x 10,0 x 9,0 mm (Figura 6). Essas dimensões se aproximam das dimensões do porta-amostra (22,86 mm x 10,16 mm x 9,0 mm) utilizado na caracterização eletromagnética. Vale ressaltar que o corte das amostras de CVR/ND é uma tarefa complexa em função da dureza e do caráter frágil das referidas espumas. Em seguida, essas amostras foram encaixadas nas cavidades de um molde de silicone (Figura 7) e a resina epóxi já contendo o endurecedor foi vertida nas referidas cavidades, cuidadosamente, até o seu completo preenchimento.

Figura 6- Amostras de CVR/ND recortadas no formato das cavidades do molde de silicone.



Fonte: (Autor).

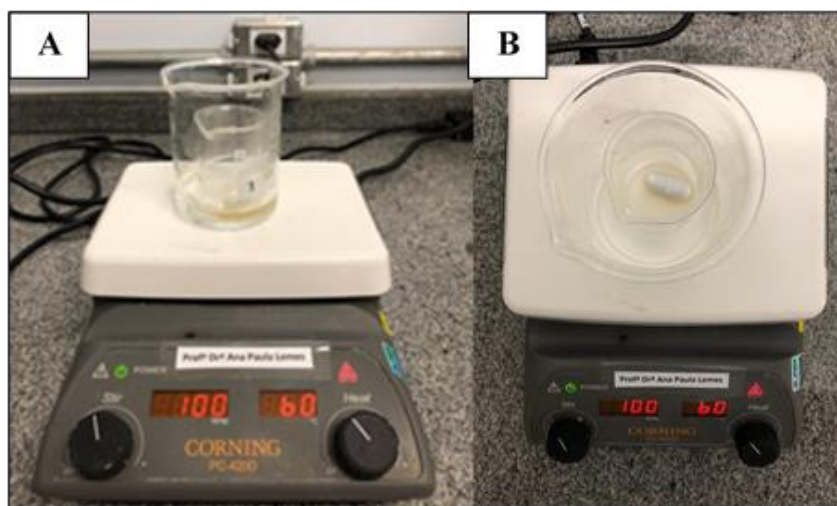
Para a preparação da resina epóxi, o endurecedor sólido foi aquecido a 60 °C em banho-maria, sob agitação magnética a 100 rpm, até fundir, como ilustra a Figura 8. Após o endurecedor atingir o estado líquido, esse foi misturado à resina epóxi na proporção em massa de 100:14. A mistura foi homogeneizada manualmente por aproximadamente 10 min, até que o número de bolhas de ar na resina diminuísse. A resina foi então vazada nas cavidades do molde de silicone já contendo as amostras de CVR/ND. Nesta etapa, cuidado especial foi também dado para a retirada das bolhas de ar inseridas nesse processo, de modo que as mesmas não interferissem nas medidas eletromagnéticas.

Figura 7– Molde de silicone usado na preparação dos compósitos.



Fonte: (Autor).

Figura 8– Vistas frontal (A) e superior (B) do sistema de aquecimento e agitação utilizado na preparação da resina epóxi.

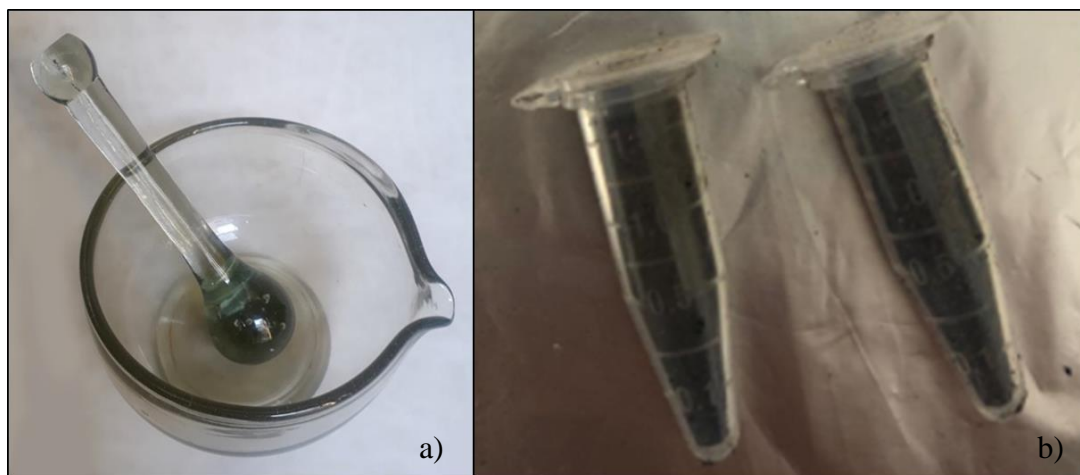


Fonte: (Autor).

O processo de cura da resina epóxi envolveu duas etapas. A primeira durou cerca de 1 hora à temperatura ambiente, com o controle de saída das bolhas aprisionadas na resina durante a homogeneização do endurecedor e também durante o processo de enchimento das cavidades do molde. A segunda etapa foi conduzida em uma estufa com controle de aquecimento. Assim, o molde de silicone contendo os materiais em estudo foi transferido para a estufa a 100 °C, por 24 h com o intuito de promover o processo de cura da resina epóxi. Após a cura, as amostras foram extraídas do molde e lixadas para a retirada de rebarbas e para o ajuste correto das dimensões dos corpos de prova, de modo a atender o adequado posicionamento dos mesmos no porta-amostra utilizado na caracterização eletromagnética.

Foram também preparadas amostras em pó do CVR/ND para as análises de difração de raios X. O pó foi obtido por meio de moagem em almofariz, como apresentado na Figura 9. Após a moagem foi feito o controle granulométrico do pó utilizando peneira 200 *mesh*.

Figura 9 - Sistema de almofariz e pistilo para a moagem do CVR/ND (a) e CVR moído (b).



Fonte: (Autor).

4.3. CARACTERIZAÇÃO

As caracterizações dos materiais em estudo envolveram análises do CVR/ND e do compósito CVR/ND/resina epóxi, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 – Caracterizações realizadas neste trabalho.

CVR/ND	Compósito CVR/ND/Resina epóxi
Difração de raios X (DRX)	Medidas de refletividade na banda X
Medidas de resistividade elétrica	Medidas de resistividade elétrica
Microscopia óptica	MEV
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	
Medidas de refletividade na banda X	

Fonte: (Autor).

4.3.1. DRX

As análises de DRX foram realizadas em um difractômetro de raios X Rigaku, modelo Ultima IV, utilizando radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 30

mA. Foi utilizado um detector múltiplo no modo de detecção rápida, passo e velocidade de $0,01^\circ$ e $5^\circ/\text{min}$, respectivamente. A varredura foi feita em geometria Bragg-Brentano com varredura de 2θ entre 10 a 50° . As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Microestrutural, Microscopia Eletrônica e Difração de raios X pertencente ao NAPCEM do ICT/UNIFESP-SJC.

4.3.2. MICROSCOPIA ÓPTICA

A microscopia óptica consiste em ampliar imagens utilizando a refração da luz a partir da associação de lentes. A técnica foi utilizada para registrar imagens do CVR/ND. O equipamento utilizado foi um microscópio óptico stereo Discovery V.20 da marca Zeiss. As análises foram realizadas no ICT/UNIFESP-SJC.

4.3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Estas análises foram realizadas em um microscópio eletrônico da marca FEI Inspect S50. As amostras foram criofraturadas, fixadas em suportes (*stubs*) com o auxílio de uma fita dupla face de carbono e, posteriormente, recobertas com um filme fino de ouro, com o auxílio de um sistema de deposição por *sputtering*, para garantir a condutividade elétrica das mesmas. A tensão utilizada foi de aproximadamente 25 kV, com uma distância de trabalho de, aproximadamente, 10 mm. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Microestrutural, Microscopia Eletrônica e Difração de Raios X do NAPCEM/ICT/UNIFESP-SJC.

4.3.4. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Para analisar a condutividade elétrica do material foram realizadas medidas de condutividade de duas pontas. A técnica de duas pontas consiste em aplicar um campo elétrico entre duas faces opostas do material e medir a corrente elétrica que passa pela amostra. O sistema é composto por uma fonte de tensão, um eletrômetro para medir a corrente elétrica, e um porta-amostra. Essa medida foi relacionada com a condutividade volumétrica do material (SELLIN, 1998).

As amostras de CVR/ND foram caracterizadas por meio de medidas de condutividade

elétrica DC, à temperatura ambiente, usando um medidor de duas pontas da Agilent. A condutividade ρ_v foi calculada com base na Equação 6:

$$\rho_v = \frac{t}{A} \cdot \frac{1}{R_v}$$

(Eq. 6)

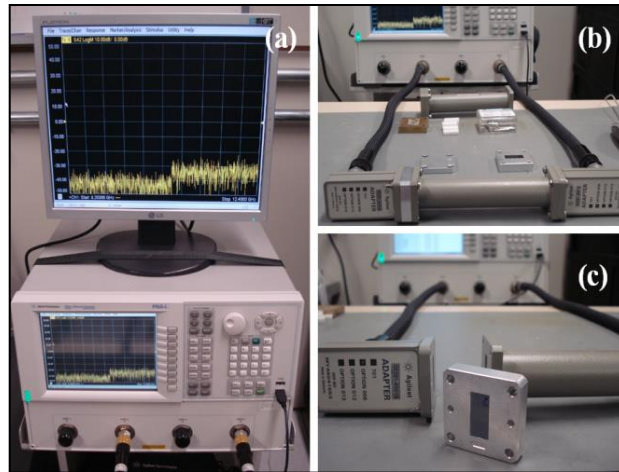
onde: “A” é a área da amostra, “t” é a espessura e “R” é a resistência volumétrica da amostra, respectivamente.

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Guerra Eletrônica do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA).

4.3.5. CARACTERIZAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

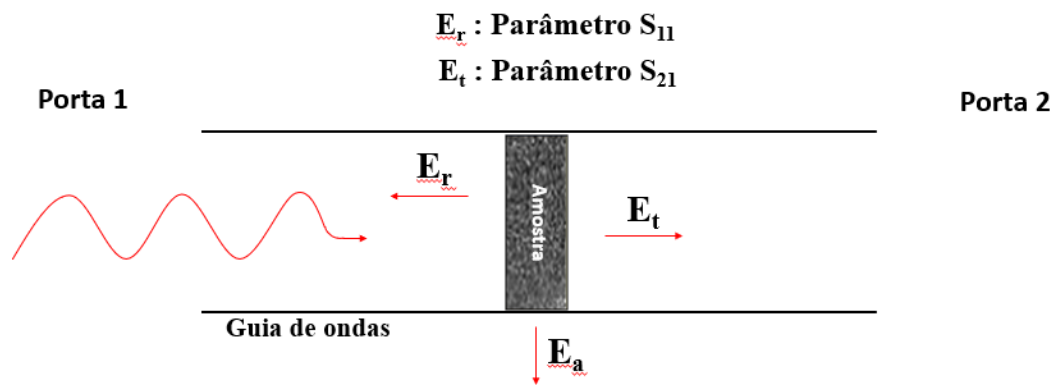
Para a caracterização eletromagnética foram utilizadas amostras do compósito com as dimensões: 22,86 mm x 10,30 mm x 4,5 mm. As medidas foram realizadas pelo uso da técnica de guia de ondas em um analisador de redes vetorial HP 8510C, na faixa de frequências de 8,2 a 12,4 GHz. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Guerra Eletrônica do ITA. A Figura 10 apresenta o equipamento de caracterização eletromagnética utilizado. Para cada uma das amostras foram realizadas três diferentes medidas: parâmetros de espalhamento (parâmetros S) relativos à transmissão (parâmetro S_{21}) e à reflexão (parâmetro S_{11}) e de refletividade, onde uma placa metálica é posicionada na parte posterior da amostra. As medidas S_{11} e S_{21} são ilustradas na Figura 11. A medida de refletividade é ilustrada na Figura 12.

Figura 10 - Sistema de medição utilizado na caracterização eletromagnética: (a) analisador vetorial de redes; (b) guia de ondas e adaptadores; (c) porta-amostra retangular.



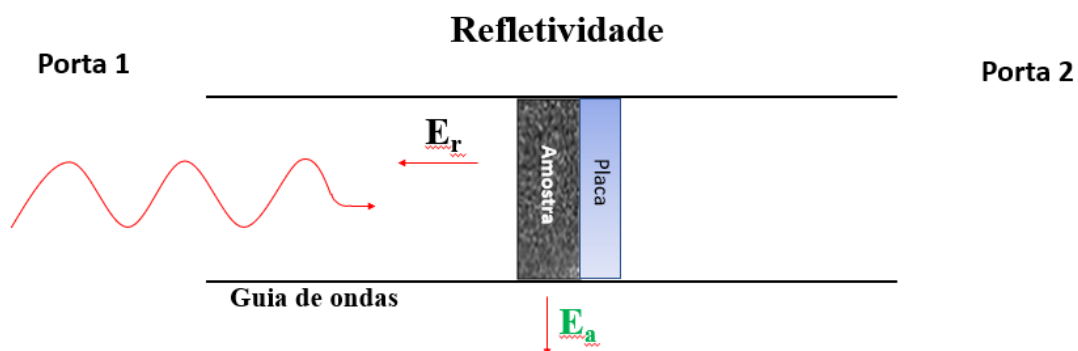
Fonte: (SILVEIRA, 2015).

Figura 11- Esquema das medidas dos parâmetros S_{11} e S_{21} .



Fonte: (Autor).

Figura 12 - Esquema das medidas de refletividade.



Fonte: (Autor).

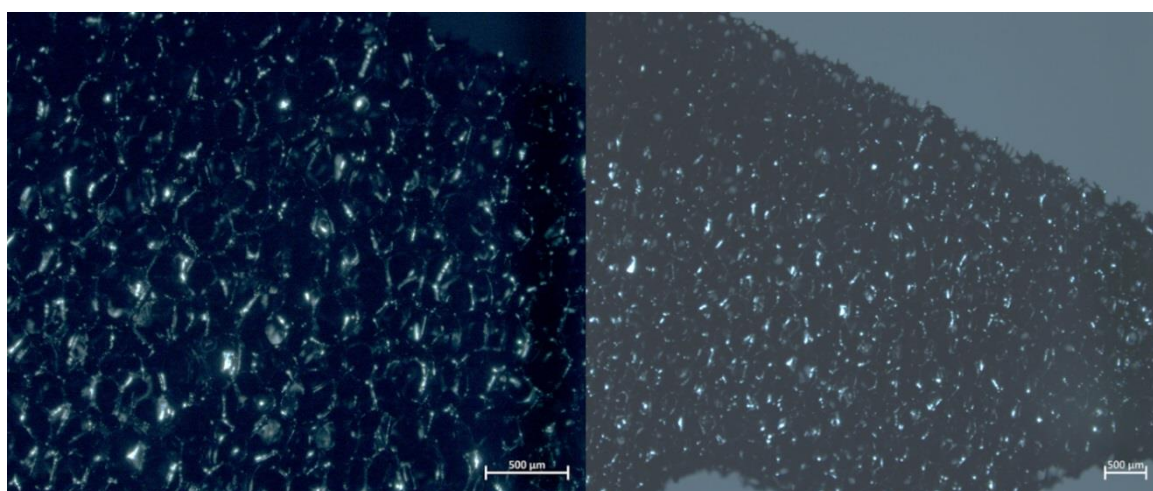
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste estudo estão apresentados a seguir considerando as técnicas de caracterização utilizadas tanto para o CVR/ND como para o compósito CVR/ND/resina epóxi.

5.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

A Figura 13 apresenta imagens do CVR/ND obtidas pela técnica de microscopia óptica. Esta figura mostra o aspecto alveolar do CVR/ND formado por poros de transporte e hastes de carbono vítreo monolítico. Verifica-se ainda que a amostra apresenta brilho metálico, em concordância com o descrito na literatura (FERRARI, REZENDE, 1998).

Figura 13 - Microscopia óptica do CVR/ND.

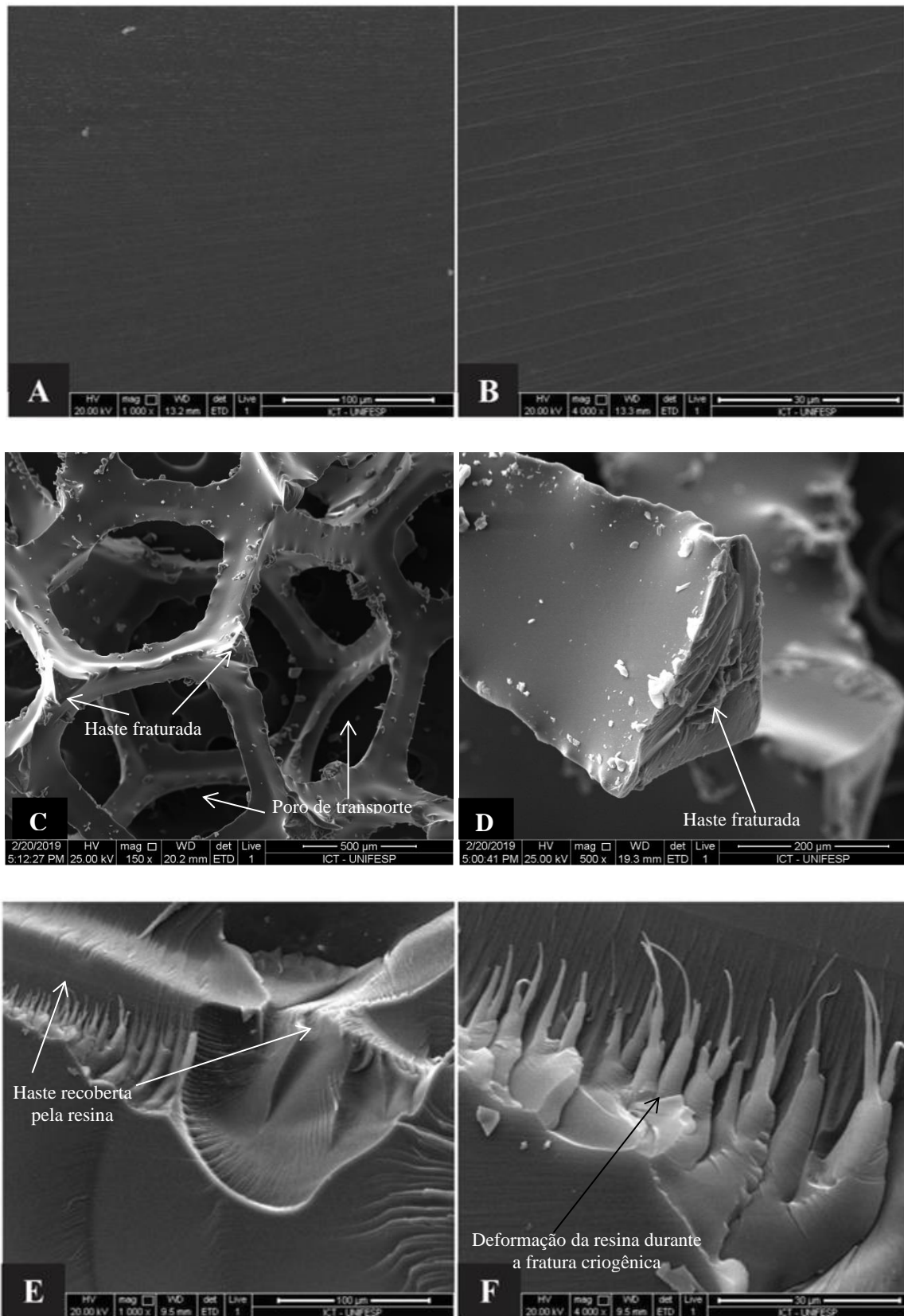


Fonte: (Autor).

5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Foram realizadas análises por MEV, com magnificações de 1000x e 4000x, das amostras de resina epóxi e do compósito CVR/ND/resina epóxi (Figura 14). As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e as imagens mostram a interação da resina com o CVR/ND.

Figura 14 – MEV da resina epóxi (A,B), CVR/ND (C,D) e do compósito CVR/ND/resina epóxi (E, F).



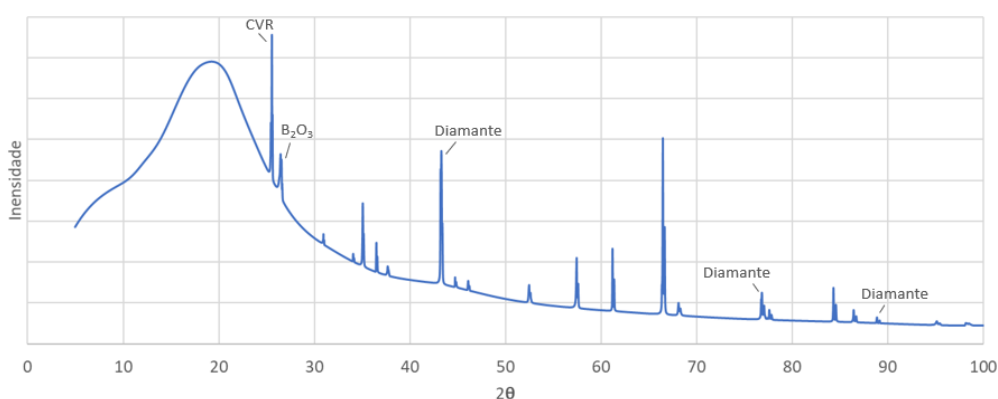
Fonte: (Autor).

Nas Figuras 14A-B é possível observar uma superfície lisa e homogênea referente à amostra de resina epóxi, evidenciando que não ocorreu a formação de poros no processamento da resina. Este tipo de superfície é típico de resinas termorrígidas e evidencia o caráter frágil da matriz polimérica. As Figuras 14C-D apresentam micrografias referentes à amostra do CVR/ND, onde se observam as hastes esbeltas do CVR, com as junções fortes na interligação do alvéolo, formando uma rede rica em poros de transporte. Estas imagens evidenciam ainda o formato triangular de uma haste fraturada. Devido ao aumento utilizado na obtenção destas imagens não é possível observar a camada de ND depositada. Para isto, seria necessário fazer uso da técnica de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG).

5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As fases presentes no CVR/ND foram identificadas por meio de difração de raios X (Figura 15). A presença do CVR pode ser observada pela presença do pico em $2\theta = 24^\circ$, em concordância com a literatura (JENKINS, 1976). Já a presença do nanodiamante é confirmada pelos picos em $2\theta = 44^\circ$, 76° e 89° . E o pico em $2\theta = 27^\circ$ está relacionado com a presença do óxido de boro, utilizado na síntese do nanodiamante dopado, de acordo com a literatura (OISHI, 2018). Estes dados confirmam o depósito de ND sobre as hastes do CVR, em concordância com as micrografias da Figura 5 (DINIZ, 2006). Os outros picos observados entre $30-40^\circ$ e $50-70^\circ$ podem também estar relacionados à presença do nanodiamante, mas não foram identificados neste trabalho.

Figura 15 - DRX do CVR/ND.



Fonte: (Autor).

5.4 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A condutividade elétrica foi determinada por meio do método de duas pontas. Essas medidas foram realizadas para duas amostras de CVR/ND e para cada uma delas foram medidas as dimensões frontal e lateral. As condutividades apresentadas na Tabela 3 são as médias de 500 medidas que foram realizadas em cada lado da amostra variando o campo elétrico. Os desvios padrão de cada uma dessas séries de medidas são apresentados na última coluna. A condutividade média para as amostras é de $8,15 \cdot 10^{-6} \pm 6,19 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$. O valor de condutividade determinado experimentalmente pode ser atribuído à elevada porosidade do material, como evidenciam as análises microscópicas (Figuras 13 e 14). Além disso, esse comportamento pode ser devido à obtenção da camada de ND com reduzidas características condutoras, por problemas ocorridos durante a dopagem com boro, processo esse utilizado por Diniz, 2006.

As medidas de condutividade elétrica do compósito CVR/ND/resina epóxi mostram que este material se apresenta como isolante, ou seja, não apresentou valores de condutividade pelo uso da técnica de medida utilizada.

Tabela 3 – Resultados de condutividade das amostras de CVR/ND.

Amostra	Face da medida	Condutividade (10^{-6}) (S.cm ⁻¹)	Desvio padrão (10^{-6}) (S.cm ⁻¹)
CVR 1 – F	Frontal	8,48	3,87
CVR 1 – L	Lateral	8,43	3,62
CVR 2 – F	Frontal	7,40	3,11
CVR 2 – L	Lateral	8,27	3,42
Média		8,15	3,51

Fonte: (Autor).

5.5 MEDIDAS ELETROMAGNÉTICAS

Foram realizadas medidas eletromagnéticas para verificar a interação das amostras de CVR/ND, resina epóxi e do compósito CVR/ND/epóxi com as ondas eletromagnéticas na faixa de frequências entre 8,2 e 12,4 GHz. Essas medidas incluíram medidas dos parâmetros de espalhamento (parâmetros S), relativos à transmissão da onda através da amostra – parâmetro

S_{21} - e reflexão da onda na primeira superfície da amostra, o parâmetro S_{11} . Medidas de refletividade, com o posicionamento de uma placa de alumínio na parte posterior da amostra também foram realizadas. Esta última medida é tratada simplesmente como refletividade.

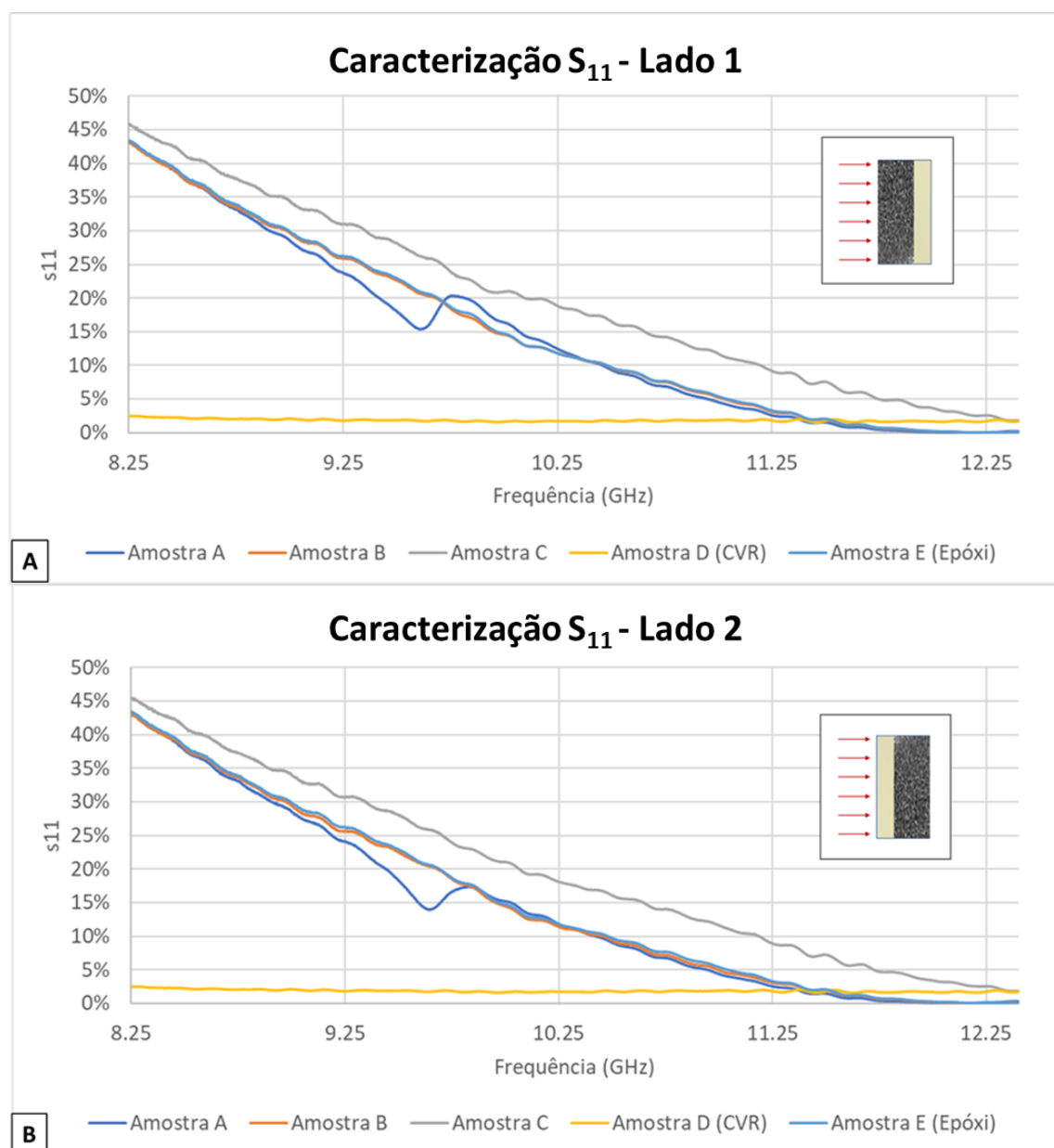
5.5.1 PARÂMETRO S_{11}

A medida do parâmetro S_{11} consiste em avaliar quanto da radiação emitida pela porta 1 do analisador vetorial de rede retorna para a mesma porta 1, ou seja, esta medida avalia quanto da radiação é refletida na primeira superfície da amostra. Os resultados para os dois lados do corpo de prova, lado 1 e lado 2, são mostrados na Figura 16A-B. Os dois lados dos corpos de prova de compósitos foram avaliados pelo fato dos mesmos apresentarem excesso de resina em uma das faces (face superior).

A amostra de CVR/ND puro (amostra D, Tabela 1) apresenta uma porcentagem de radiação refletida de no máximo 2% em toda a faixa de frequências estudada, ou seja, se comporta prioritariamente como um material dielétrico e transparente a micro-ondas. Comportamento esse atribuído à elevada porosidade de transporte (~98%, de acordo com FERRARI, REZENDE, 1998) deste tipo de amostra. Este tipo de morfologia rica em poros de transporte é também evidenciado pela Figura 14C-D obtida experimentalmente neste estudo.

A amostra de resina epóxi (amostra E, Tabela 1) refletiu valores de até 45% da radiação incidente para frequências próximas de 8,2 GHz. Essa fração de energia refletida diminuiu com o aumento da frequência chegando ao valor mínimo de 0,01% na frequência de 12,4 GHz. As amostras do compósito CVR/ND/epóxi A, B e C apresentam resultados muito semelhantes aos da resina epóxi, em ambos lados dos corpos de prova analisados, indicando que o comportamento eletromagnético da matriz de resina epóxi foi preponderante nestas medidas, possivelmente pelo fato da porcentagem em volume de resina no compósito ser muito superior ao do CVR/ND, já que o CVR/ND tem aproximadamente 98% de poros de transporte (FERRARI, REZENDE, 1998).

Figura 16 - Curvas de S_{11} em função da frequência para as amostras de compósitos (A, B, C), CVR/ND (D) e resina epóxi (E) – Lado 1 (A) e Lado B (B) do corpo de prova.



Fonte: (Autor).

5.5.2 PARÂMETRO S_{21}

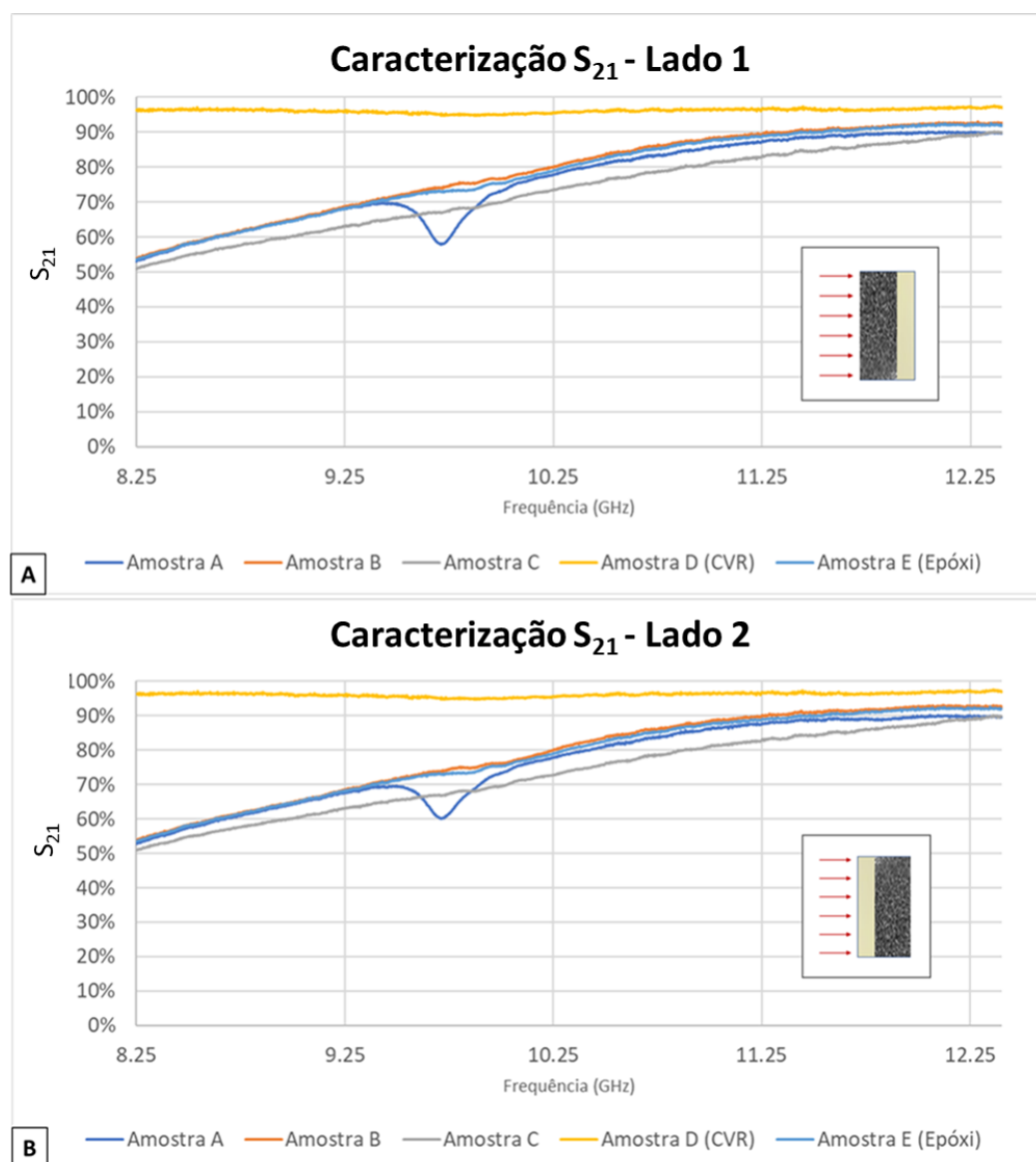
As medidas do parâmetro S_{21} foram realizadas para avaliar o quanto da radiação emitida a partir da porta 1 do analisador vetorial de redes em direção da amostra é transmitida através da mesma até atingir a porta 2 (receptor). Estas medidas foram realizadas nas duas faces opostas de um mesmo corpo de prova, de modo a avaliar a homogeneidade do mesmo com

relação à interação com a onda eletromagnética e também pelo fato de algumas amostras apresentarem excesso de resina em uma das faces. Os resultados para os dois lados opostos das amostras são mostrados na Figura 17A-B. A diferença observada entre os lados medidos é atribuída à presença de uma camada mais espessa de resina em uma das faces da amostra, formada durante a preparação do corpo de prova no molde de silicone (face superior, denominada de lado 2). A amostra D de CVR/ND (sem impregnação com resina epóxi) apresentou transmissão máxima de 98% para determinadas frequências e mínima de 95%. Esse resultado mostra que o material é quase 100% transparente com relação à radiação eletromagnética incidente. Tal comportamento é atribuído à macroporosidade do CVR e à sua baixa porcentagem em volume no compósito final.

A amostra E de resina epóxi pura apresentou valores entre 70% e 90% de transmissão (S_{21}) para frequências acima de 10,2 GHz (Figura 15A-B). Para frequências abaixo desse valor têm-se valores variando entre 50% e 70% de transmissão. Essa redução no parâmetro S_{21} é atribuída a perdas de energia da onda durante a sua propagação através da resina, devido à possível formação de dipolos induzidos nas moléculas da resina (PINTO, Rezende, 2017^a; PINTO et al., 2017^b). Esse efeito é mais significativo em frequências mais baixas do espectro estudado.

As amostras A, B, C, referentes ao compósito CVR/ND/resina epóxi, apresentam valores muito próximos de S_{21} dos medidos para a amostra de resina epóxi pura. Esse resultado confirma que na combinação de resina epóxi com o CVR/ND na obtenção do compósito, o comportamento da matriz de resina epóxi é preponderante em relação ao do CVR/ND, ou seja, as maiores perdas ocorrem na resina e não pela presença do CVR/ND. As medidas de S_{21} para o lado 2 da amostra (face oposta) (Figura 17B) são muito próximas das observadas para o lado 1, indicando que a camada de resina mais espessa no lado 2 não influenciou no comportamento eletromagnético do material processado.

Figura 17- Curvas de S_{21} em função da frequência para as amostras de compósitos (A, B, C), CVR/ND (D) e resina epóxi (E) – Lado 1 (A) e Lado B (B) do corpo de prova.



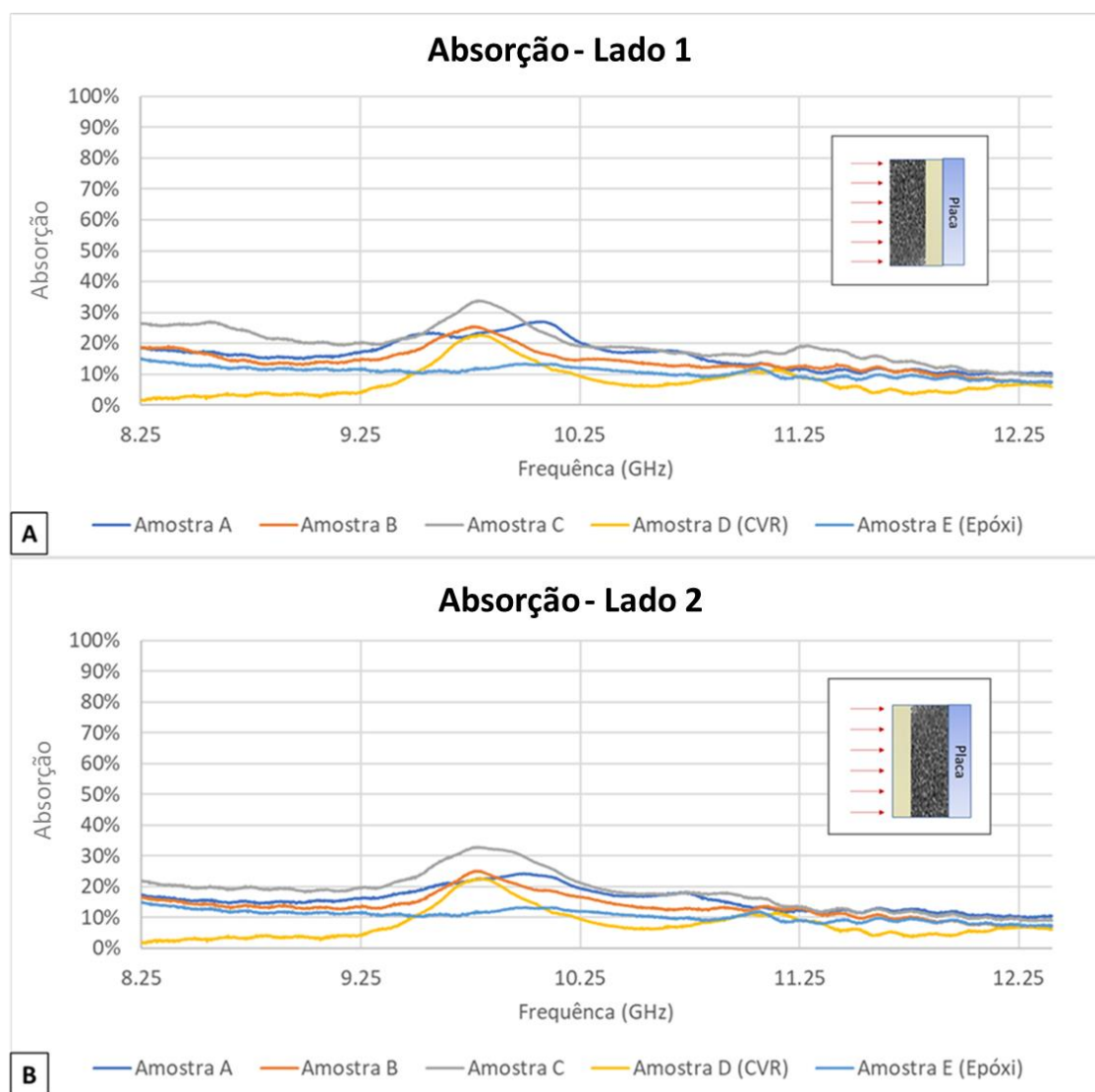
Fonte: (Autor).

5.5.3 MEDIDAS DE REFLETIVIDADE

As medidas de refletividade da amostra são realizadas com a emissão da radiação a partir da porta 1. Essa medida difere das medidas de S_{11} pela colocação de uma placa metálica de alumínio (100% refletora) na parte posterior da amostra durante o seu posicionamento no porta-amostra do equipamento. Assim, a radiação interage com a amostra e parte da energia da onda que não foi atenuada durante a sua propagação através do corpo de prova (material) incide

na placa metálica refletora, posicionada na parte posterior da amostra, retornando em direção da porta 1. A fração de radiação eletromagnética que não voltar para a porta 1 é considerada atenuada na amostra, ou refletida em direções diferentes da porta 1 (receptora). Uma vez que, devido ao posicionamento da placa metálica nenhuma radiação é transmitida através da face oposta do corpo de prova. Os resultados de refletividade para os dois lados das amostras são mostrados na Figura 18.

Figura 18 - Curvas de refletividade em função da frequência para as amostras de compósitos (A, B, C), CVR/ND (D) e resina epóxi (E) – Lado 1 (A) e Lado B (B) do corpo de prova.



Fonte: (Autor).

A amostra E de resina epóxi apresenta valores de atenuação com variação entre 7 e 15% de absorção para as diferentes frequências estudadas. A amostra D de CVR/ND apresenta

valores de atenuação de até 23% em frequências próximas a 9,7 GHz. No intervalo entre 8,2 GHz e 9,2 GHz a amostra D (CVR/ND) mostra valores menores de atenuação em comparação com a amostra E (resina).

As amostras A, B, C de compósito tiveram comportamento intermediário entre as amostras D e E. Essas amostras tiveram seu máximo de absorção na mesma faixa de frequências da amostra D, entre 9,2 e 10,2 GHz. No intervalo entre 8,2 e 9,2 GHz essas amostras apresentaram comportamento semelhante ao da resina epóxi. Neste tipo de medida, em geral, os compósitos apresentaram valores superiores de atenuação em comparação aos obtidos para a resina epóxi pura. Esse comportamento pode estar associado à dissipação por efeito Joule nas amostras de compósito ou por espalhamento múltiplo da radiação incidente, devido à presença das hastes do CVR/ND.

Os resultados da caracterização eletromagnética mostraram que a amostra de CVR/ND é transparente com relação à radiação eletromagnética nas frequências estudadas. A amostra transmitiu quase toda a radiação, refletindo menos de 3% da radiação incidente. As amostras de compósito A, B, C tiveram comportamento muito próximo ao da resina epóxi.

6. CONCLUSÃO

A partir do estudo realizado pode-se concluir que o compósito à base CVR/ND/resina epóxi preparado não se comportou de maneira eficiente como material absorvedor de radiação eletromagnética. Tal comportamento é atribuído prioritariamente à elevada porosidade de transporte (~98%) da amostra do CVR e à reduzida condutividade elétrica de $8,15 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$. As medidas eletromagnéticas mostram que o CVR/ND estudado comporta-se como material transparente a micro-ondas na faixa de frequências entre 8,2 e 12,4 GHz. Tais características desfavoreceram a interação da onda com o material e as perdas dielétricas no CVR/ND propriamente dito.

O parâmetro de espalhamento S_{11} mostra-se baixo o que indica que o material não reflete a radiação incidente na sua primeira superfície. Já o parâmetro S_{21} evidencia que praticamente toda a radiação que se propaga no interior da amostra é transmitida até a face oposta do corpo de prova, sendo que as pequenas perdas (atenuação da radiação) observadas são atribuídas ao espalhamento múltiplo da onda promovido pelas hastes do CVR/ND, ou seja, o aspecto geométrico irregular do CVR, como mostram as análises de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. As análises de DRX confirmam que o CVR foi recoberto pelo ND, mas que este recobrimento não contribuiu para a atenuação das micro-ondas, devido,

provavelmente, ao baixo volume deste material no compósito. Assim, o compósito de CVR/ND em resina epóxi teve seu comportamento eletromagnético ditado pela presença da resina, pois os resultados de refletividade e transmissão eletromagnética das amostras de compósito foram muito próximos aos da resina epóxi.

REFERÊNCIAS

- BOTELHO E. C., *Estudo Reológico de Resinas Fenólicas e Furfurílica na Obtenção de Materiais Carbonosos*, Tese Mestrado, ITA, São José dos Campos, 1998.
- CAMPOS R.A.M.; Faez, R.; Rezende, M.C. *Síntese do polipirrol com surfactantes aniônicos visando aplicações como absorvedores de micro-ondas*. *Polímeros – Ciência e Tecnologia* (São Carlos. impresso), v.24, p.351 - 359, 2014.
- DIAS, J. C. *Obtenção de Revestimentos Absorvedores de Radiação Eletromagnética (2-18) GHz Aplicados no Setor Aeronáutico*. 2000. 199 f. Tese Doutorado em Ciência, ITA, São José dos Campos.
- DINIZ A. V., *Estudos da Nucleação e Crescimento de Filmes Finos de Diamante-CVD Dopados com Boro Sobre Carbono Vítreo para Eletrodos de Alto Desempenho*, Tese Doutorado, ITA, São José dos Campos, 2006.
- FERARRI P. E., REZENDE M. C., *Carbono Polimérico: Processamento e Aplicação*, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1998.
- BOTELHO, E. C., SCHERBAKOFF, N., REZENDE, M. C. *Porosity control in glassy carbon by rheological study of the furfuryl resin*, *Carbon*, vol 39, 2001.
- GARCIA L. C., DONATI B. F., FONSECA N. E., VALDIRENE A. S., *Nanotubos de Carbono Com Aplicação em Materiais Absorvedores*, INICEPG UNIVAP, 2018
- JENKINS, G. M.; KAWAMURA, K. *Polymeric Carbons: Carbon Fibre, Glass and char*. Cambridge: Cambridge University Press, 1976.
- LIMA R. C., SOARES B. G., *Avaliação do Desempenho de Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética por Guia de Ondas*, *Polímeros*, 1999.
- LOPES, I. A. F., *Estudo do Processo de Infusão a Vácuo em Materiais Compósitos*, Tese Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2009.
- OISHI S. S., REZENDE M. C., SILVA, L. M., BOTELHO, E. C., CAIRO, C. A. A., FERREIRA, N. G., *Influence of Modified Carbon Substrate on Boron Doped Ultrananocrystalline Diamond Deposition*, *Materials Research Express* (026405), 2018.

PINTO, S.S.; Rezende, M.C. *Electromagnetic, morphological, and electrical characterization of POMA/Carbon nanotubes-based composites*. *Journal of Nanomaterials*, v.2017, p.1 - 9, 2017^a.

PINTO, S.S.; Machado, J.P.B.; Gomes, N.A.S.; Rezende, M.C. *Electromagnetic, morphological and structural characterization of microwave absorbers based on POMA/magnetic filament composites*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.1, p.1 - 10, 2017^b.

PINTO, S.S.; Rezende, M.C. *Morphological, Electromagnetic, and Absorbing Properties of POMA and PAni/Carbon Black Composites*. *Journal of Electronic Materials*, v.46, p.1 - 9, 2017^c.

PINTO, S.S.; Machado, J.P.M.; Gomes, N.A.S. Rezende, M.C. *Influence of the aspect ratio of magnetic metallic additives on the microwave absorbing performance*. *Materials Research Express*, v.4, p.096101 - 96110, 2017^d.

SAVILLE, P. *Review of Radar Absorbing Materials*. *Defence Research and Development*, Canadá, 2005.

SELLIN N., *Síntese Fotoquímica, Caracterização Elétrica e Morfológica de Compósitos PPy/PVDF*, Tese Mestrado, 1998.

SILVA, F. S., *Obtenção de Estruturas Híbridas Absorvedoras de Radiação Eletromagnética na Faixa de Microondas Aplicadas no Setor Aeronáutico*. 2000. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciência), ITA, São José dos Campos.

SILVA, L. F., *Preparação, Caracterização e Aplicação de Carbono Polimérico Vítreo em Sensores Eletroquímicos*, Tese Mestrado, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

SILVEIRA, D. C., *Processamento e Caracterização de Compósito Estrutural Multifuncional Absorvedor de Microondas Baseado em Laminado de FV/EPÓXI/FC/Ni*. 2a Jornada Científica da Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Unesp 2015, Guaratinguetá, 2015.

SMITH, F. C., BENNET, J. C., *Calibration Techniques for Free Space Reflection Coefficient Measurements*, IEE Proceedings-A, vol 139, no 5, p. 247-253, Setembro, 1992.